

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОПОРИСТЫХ И НАНОТРУБЧАТЫХ СЛОЕВ ОКСИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2012 г. Л. А. Балагуров, М. А. Агафонова*, Е. А. Петрова, А. Г. Яковенко*
ОАО «Гиредмет»,
*Московский государственный университет
тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова

Электролитическим травлением в смешанном органо-неорганическом электролите получены слои нанопористого и нанотрубчатого оксида титана. Процесс формирования слоев исследован *in-situ* методом электрохимической импедансной спектроскопии. Показано, что за исключением начального периода практически в течение всего процесса импеданс электролитической ячейки определяется импедансом контакта электролита и оксида титана на дне нанопористого и нанотрубчатого слоев. Обнаружено, что электрическое сопротивление области пространственного заряда в слое оксида титана выше, чем сопротивление переноса заряда на границе раздела электролит/ TiO_x . Это свидетельствует о том, что скорость роста пористого и нанотрубчатого слоев, полученных травлением в органо-неорганическом электролите, ограничена переносом ионов титана и кислорода через слой оксида, а не диффузией ионов в электролите.

Ключевые слова: оксид титана, нанопористый, нанотрубчатый, импеданс, электролит, травление, проводимость, электронная микроскопия.

Введение

Трубчатые наноструктуры диоксида титана TiO_2 вызывают большой интерес по ряду причин. Исследования показали, что нанотрубки TiO_2 имеют лучшие свойства по сравнению с коллоидальной или любой другой формой диоксида титана для изготовления солнечных элементов [1], для их применения в фотокатализе [2] и фотоэлектролизе [3]. Продемонстрирована также высокая эффективность трубчатых наноструктур TiO_2 для генерации водорода в фотокаталитической реакции разложения воды под действием солнечного излучения [4].

Нанотрубки диоксида титана изготавливали различными способами, а именно:

- осаждением в нанопористый оксид алюминия, используемый в качестве шаблона [5];
- золь-гель-методом, в котором в качестве шаблона применяют органические вещества, способствующие образованию геля [6];
- осаждением на покрытую наночастицами TiO_2 подложку без использования шаблона [7];

– гидротермическим синтезом [8].

Каждый из методов имеет свои преимущества, однако наилучший контроль, обеспечивающий получение нанотрубок определенной геометрии, создает электролитическое травление во фторсодержащих электролитах [9, 10].

Электролитическое получение слоев нанотрубчатого TiO_2 , как правило, осуществляют во фторсодержащих водных растворах, растворах на основе глицерина или этиленгликоля. Причем наиболее протяженные нанотрубчатые структуры получают в вязких растворах на основе глицерина или этиленгликоля. В качестве источников ионов фтора используют HF , KF , NaF и NH_4F . Недавно было показано [10], что слои нанотрубчатого TiO_2 , сформированные электролитическим травлением в смешанном органо-неорганическом электролите обладают высокими значениями эффективности фотоэлектрического преобразования и фотокатализа.

Среди различных методов анализа электролитического процесса и исследования свойств форми-

рующихся слоев широко применяют импедансную спектроскопию, поскольку она позволяет получать информацию о переносе зарядов в гетерогенных системах, включающих фазовые границы, электродные границы и элементы микроструктуры. В частности, авторы работы [11] исследовали импеданс слоев нанотрубчатого диоксида титана, полученных в различных электролитах с последующей термической обработкой в разных средах.

Ниже рассмотрены результаты исследования *in-situ* импеданса электролитической ячейки в процессе формирования слоев нанопористого и нанотрубчатого диоксида титана в органо–неорганическом электролите.

Эксперимент

Образцы пористого и нанотрубчатого TiO_x получали электролитическим травлением титановой фольги в смеси NaF , Na_2SO_4 , глицерина и воды. Использовали титановую фольгу Alfa Aesar (99,5 %), обработка поверхности которой состояла из нескольких стадий (механической шлифовки, механической и химико–механической полировки) и проводилась на полировальных станках Buehler LTD 49–1650 Automet. Шлифовку осуществляли последовательно на нескольких листах шлифовальной бумаги с покрытием из порошка карбида кремния зернистостью 320, 600 и 1200. Далее титановую фольгу полировали на шелковой ткани (Buehler LTD) алмазной пастой с размером зерна 1 мкм на частоте вращения 150 об/мин. Химико–механическую полировку проводили на ткани Microcloth (Buehler LTD) полировальной суспензией SiO_2 (Alkaline Akasol) с размером зерна 50 нм, включающей химические реагенты для травления поверхности. Качество поверхности, подготовленной к электролитическому травлению титановой фольги, оценивали визуально и по значению шероховатости. Шероховатость поверхности определяли с помощью профилометра Talysurf 10 (Франция). В результате обработки поверхность подложки была зеркальной со среднеквадратичной шероховатостью не более $R_q = 21$ нм.

Процессы электролитического травления титановой фольги проводили в органо–неорганическом электролите: раствор 0,5 % NaF (ЧДА) и 0,2 М Na_2SO_4 (ХЧ) в глицерине (ЧДА) с водой, объемные соотношения которых составляли 1 : 2. Использовали ячейку с двумя электродами, в качестве катода служила платиновая сетка. Площадь контакта электролита и титановой фольги составляла 0,7 см².

Изображения поверхности пористых слоев оксида титана были получены с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SU6600 («Хитачи», Япония). Измерения частотных зависимостей импеданса электролитической ячейки в диапазоне $1 \cdot 10^2$ – $1 \cdot 10^5$ Гц выполняли на приборе 4274A Multi-Frequency LCR Hewlett Packard.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны изображения поверхности слоев оксида титана, полученных электролитическим травлением титановой фольги в растворе (0,5 % NaF , 0,2 М Na_2SO_4 в глицерине с водой) при напряжениях 5, 10, 15 и 20 В в течение 6,5; 6; 4,5 и 4 ч соответственно. Приведенные изображения на рис. 1 показывают, что при анодном напряжении 5 В формируется пористый слой оксида титана. При возрастании напряжения образуются нанотрубчатые слои, причем средний диаметр трубок возрастает с напряжением от 50 нм при 10 В до 110 нм при 20 В. При больших анодных напряжениях трубки начинают разрушаться.

На рис. 2 представлены зависимости анодного тока от времени, измеренные в процессе электролитического травления титановой фольги при различных напряжениях. Зависимости при всех напряжениях имеют схожий характер: токи в начале процесса имеют большие значения при больших напряжениях, а к концу процесса разница в значениях токов уменьшается.

Как известно, процесс электролитического формирования пористого слоя оксида титана имеет несколько стадий [12, 13]. Резкое падение тока в первый момент после начала травления обусловлено созданием на поверхности титана барьерного слоя оксида титана, который увеличивает сопротивление ячейки и уменьшает анодный ток. После этого наступает переходная стадия, при которой начинается формирование пор, резкое падение тока прекращается и в ряде случаев ток может возрастать. Этот этап сопровождается ростом и разделением пор, связанных друг с другом, с образованием нанотрубок. После того как индивидуальные нанотрубки сформировались, ток принимает квазистационарное значение. Образовавшийся слой состоит из пористого или нанотрубчатого слоя и плотного барьерного слоя на границе с титаном. По сравнению с неорганическим

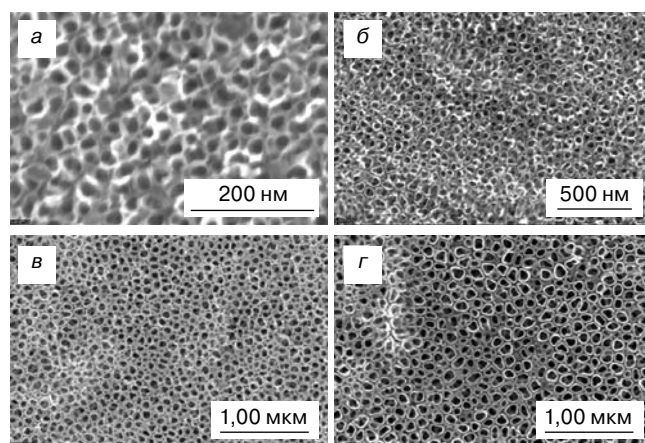


Рис. 1. СЭМ–изображения поверхности слоев оксида титана, полученных анодным травлением титановой фольги в смеси NaF , Na_2SO_4 , глицерина и воды при напряжениях 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 (г) В в течение 6,5; 6; 4,5 и 4 ч соответственно

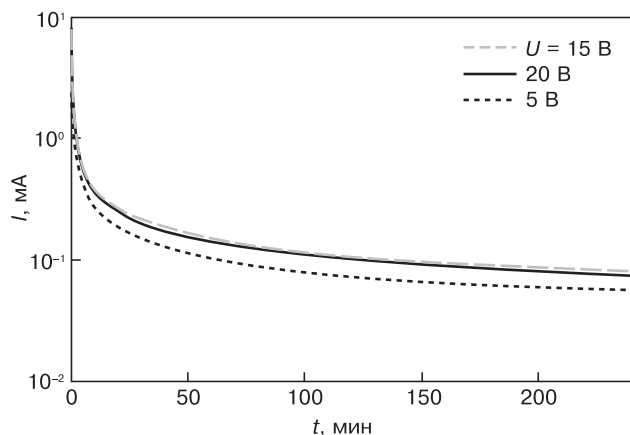


Рис. 2. Зависимости анодного тока от времени для разных напряжений на ячейке, измеренные в процессе электролитического формирования слоев оксида титана

электролитом в электролите, содержащем глицерин, диффузия ионов фтора замедлена, что, в свою очередь, приводит к относительно медленному процессу электрохимического травления титана.

Годографы импеданса электролитической ячейки до, в течение и после процесса электролитического травления титановой фольги при анодном напряжении 5 и 15 В представлены на рис. 3—5. Зависимости даны в координатах Найквиста, где используется комплексная плоскость, а осями являются действительная и мнимая части импеданса. Значения импеданса, измеренные при малых частотах, находятся на графике с правой стороны.

До начала электролитического травления зависимость импеданса электролитической ячейки от частоты в указанных координатах представляет собой две прямые, составляющие с действительной осью угол немного меньше 90° (см. рис. 4). После начала процесса электролитического травления активная и реактивная составляющие импеданса электролитической ячейки при малых частотах возрастают (см. рис. 3—5), причем рост импеданса замедляется со временем. Для анализа экспериментальных зависимостей использовали эквивалентную схему из последовательно соединенных сопротивлений и двух цепочек, состоящих из параллельно соединенных сопротивления и элемента постоянной фазы (CPE) (см. вставку на рис. 3). Подобная эквивалентная схема хорошо описывала ранее импедансы ячеек с нанотрубчатым TiO_2 -электродом без анодного смещения [11]. Импеданс элементов постоянной фазы описывается эмпирическим соотношением

$$Z_{\text{CPE}} = A^{-1}(j\omega)^{-\alpha}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1;$$

где ω — круговая частота; α — константа. Если $\alpha = 1$, то этот элемент эквивалентен конденсатору, имеющему емкость, равную A . Отклонения значений α от $\alpha = 1$ часто наблюдаются в электролитических процессах, и могут быть обусловлены различными причинами, например: шероховатостью поверхности или замедленными процессами адсорбции и десорбции.

Используя эквивалентную схему (см. вставку на рис. 3), была проведена аппроксимация экспериментальных зависимостей импеданса, в результате которой были определены параметры элементов

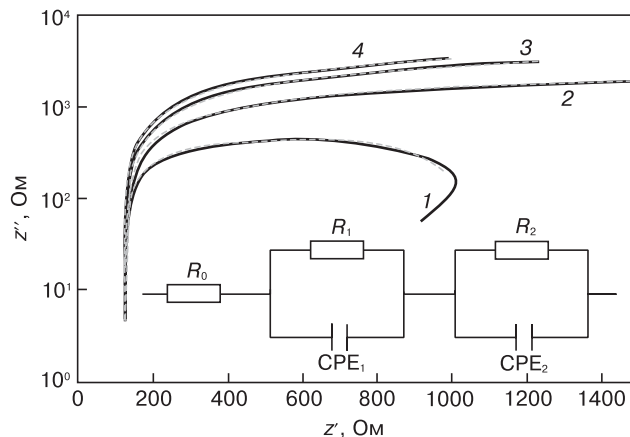


Рис. 3. Диаграммы Найквиста импедансов, измеренных в разное время процесса электролитического формирования слоев пористого оксида титана при анодном напряжении 15 В:

1 — $t = 1$ мин; 2 — 8; 3 — 60; 4 — 180.

Вставка — эквивалентная схема, использованная для симуляции частотных зависимостей импеданса электролитической ячейки

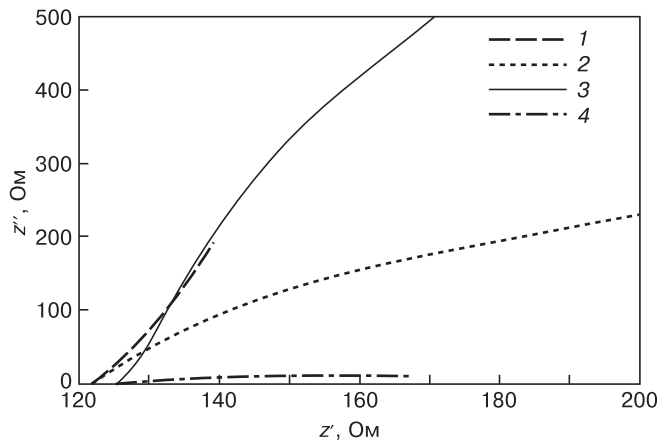


Рис. 4. Диаграммы Найквиста импедансов, измеренных до начала анодного травления (1), через 1 мин (2), в конце процесса (3) и сразу после (4) электролитического травления титановой фольги при напряжении 15 В

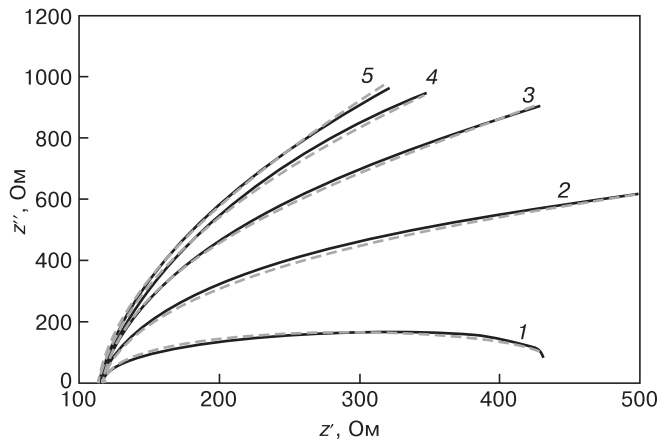


Рис. 5. Диаграммы Найквиста импедансов, измеренных в разное время процесса электролитического формирования слоев пористого оксида титана при напряжении 5 В: 1 — $t = 1$ мин; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 120; 5 — 390

Таблица 1

Параметры элементов эквивалентной схемы для процесса электролитического формирования нанотрубчатого оксида титана при анодном напряжении 15 В

t , мин	U , В	R_0 , Ом	R_1 , Ом	A_1 , мкФ	α_1	R_2 , Ом	A_2 , мкФ	α_2
0	0	122	$\geq 1,0 \cdot 10^9$	180	0,78	$\geq 1,0 \cdot 10^9$	11,9	0,98
1	15	123	5	12	0,85	$0,9 \cdot 10^3$	0,45	0,99
5	15	124	50	2,9	0,96	$2,7 \cdot 10^3$	0,45	1
8	15	124	95	2,9	0,96	$4,2 \cdot 10^3$	0,46	1
30	15	124	95	2,9	0,97	$8,0 \cdot 10^3$	0,47	1
60	15	124	95	2,85	0,97	$11,0 \cdot 10^3$	0,46	0,97
90	15	125	95	3	0,97	$12,8 \cdot 10^3$	0,46	1
120	15	125	95	3,6	0,97	$14,4 \cdot 10^3$	0,46	1
180	15	125	95	3,6	0,97	$14,9 \cdot 10^3$	0,45	1
210	15	125	95	3,6	0,975	$15,0 \cdot 10^3$	0,45	1
240	15	125	95	3,6	0,975	$15,2 \cdot 10^3$	0,45	1
270	15	125	95	3,5	0,975	$15,2 \cdot 10^3$	0,45	1
270	0	125	20	0,73	0,85	24	30	0,7

Примечание. Размерность параметров A_1 и A_2 совпадает с размерностью емкости при $\alpha = 1$.

Здесь и далее: t — время от начала процесса; U — анодное напряжение; R_0 — последовательное сопротивление; A_1, α_1 — параметры СРЕ₁; A_2, α_2 — параметры СРЕ₂; R_1, R_2 — сопротивления.

Таблица 2

Параметры элементов эквивалентной схемы для процесса электролитического формирования пористого оксида титана при анодном напряжении 5 В

t , мин	U , В	R_0 , Ом	R_1 , Ом	A_1 , мкФ	α_1	R_2 , Ом	A_2 , мкФ	α_2
0	0	111,8	$\geq 1,0 \cdot 10^5$	169	0,8	$\geq 1,0 \cdot 10^6$	10	0,98
1	5	112	5,0	15	1	350	1,66	0,995
5	5	112,5	40	15	1	1050	1,93	0,985
10	5	113	360	9,3	1	1100	2,45	0,970
15	5	114	360	9,1	1	1400	2,39	0,972
30	5	114,5	360	8,9	1	1980	2,25	0,975
60	5	115,5	360	8,9	1	3050	2,32	0,972
90	5	117	360	8,7	1	4150	2,10	0,980
120	5	117,5	350	8,9	1	5400	2,25	0,975
180	5	118	350	8,9	1	7000	2,30	0,97
240	5	118	340	8,9	1	7250	2,30	0,97
300	5	117,7	360	8,9	1	7800	2,30	0,97
360	5	118	360	7,5	1	$10,0 \cdot 10^3$	2,35	0,97
390	5	118	350	7,5	1	$10,0 \cdot 10^3$	2,35	0,97
390	0	117,8	10	4,3	0,38	$1,0 \cdot 10^3$	690	1

эквивалентной схемы для разных стадий процесса электролитического формирования слоев пористого и нанотрубчатого оксида титана. Среднее квадратичное отклонение теоретических зависимостей импеданса от всех экспериментальных не превышало 2,5 %. Результаты аппроксимации для процесса электролитического травления при анодном напряжении 5 и 15 В представлены в табл. 1 и 2.

Импедансы до начала процесса соответствуют последовательному соединению сопротивления эквивалентной схемы R_0 и двух СРЕ, которые, по-видимому, относятся к двойным слоям на идеально поляризуемых электродах. Данные табл. 1 и 2 показывают, что последовательное сопротивление эквивалентной схемы R_0 практически не зависит от анодного напряжения и слабо меняется в процес-

се анодного травления. Поэтому идентифицируем это сопротивление как сопротивление электролита между электродами.

Начало процесса электролитического травления приблизительно до 5 мин характеризуется сначала резким спадом анодного тока, а затем замедлением этого спада (см. рис. 2), а также ростом R_1 , R_2 и уменьшением A_1 (см. табл. 1 и 2). Этот участок соответствует стадии образования барьерного слоя оксида титана и начала формирования нанотрубок, после чего наблюдается устойчивый рост толщины нанотрубчатого слоя. Следует отметить, что показатели степени α_1 и α_2 мало отличаются от единицы в течение всего процесса травления, и поэтому CPE_1 и CPE_2 можно практически считать конденсаторами.

Данные табл. 1 и 2 показывают также, что после начального переходного периода процесса травления параметры элементов эквивалентной схемы остаются практически неизменными, за исключением сопротивления R_2 , которое продолжает расти. Неизменность емкостей A_1 и A_2 на поверхности титана в течение почти всего процесса травления позволяет заключить, что импеданс электролитической ячейки главным образом определяется импедансом контакта электролита и оксида титана на дне пористого и нанотрубчатого слоев, поскольку можно исключить возможный вклад в импеданс ячейки емкости контакта электролит/ TiO_x на стенках нанотрубок. Ясно, что площадь стенок нанотрубок в процессе роста слоя постоянно растет, а следовательно, должна была бы расти и емкость, что противоречит экспериментальным данным. Практически только на дне нанотрубок происходит и постоянное формирование оксида титана, и его растворение.

На дне нанотрубок следует ожидать следующие процессы переноса, которые могут быть описаны двумя RC-цепочками, состоящими из емкости двойного электрического слоя и сопротивления переноса заряда на границе электролит/ TiO_x , а также емкости и сопротивления утечки области пространственного заряда в барьерном слое оксида титана.

По мере удаления дна пор от поверхности концентрация ионов, участвующих в реакциях окисления и травления, может оставаться неизменной или уменьшаться при недостаточной скорости диффузии ионов в электролите. При этом емкость двойного электрического слоя и сопротивление переноса заряда будут или неизменны, или меняться одновременно [14]. Поэтому первую RC-цепочку, для которой и емкость, и сопротивление мало изменяются во время процесса травления, идентифицировали как емкость двойного слоя и сопротивление переноса заряда на границе раздела электролит/ TiO_x . Отсутствие же существенных изменений элементов этой цепочки в процессе травления позволяет сделать вывод о том, что диффузия ионов в электролите в порах и нанотрубках не лимитирует процесс роста слоя при анодном напряжении 5 и 15 В.

Идентифицировав первую RC-цепочку, параметры второй цепочки на основании наблюдающегося уменьшения емкости при увеличении напряжения и неизменности ее во время травления можно приписать области пространственного заряда в слое оксида титана на дне нанотрубок. Сопротивление R_2 области пространственного заряда обусловлено, по-видимому, диффузией катионов Ti^{4+} и анионов O^{2-} через слой оксида титана [12, 13]. Причем скорость диффузии несколько уменьшается в течение процесса травления, так как R_2 увеличивается (см. табл. 1, 2). Можно предположить, что уменьшение скорости диффузии ионов вызвано уменьшением плотности дефектных центров, через которые осуществляется транспорт ионов.

Приведенные на рис. 4 зависимости импеданса до, во время и после процесса анодного травления титановой фольги показывают, что при относительно малых частотах до и после процесса ячейка имеет более высокую проводимость и емкость. Найденные параметры эквивалентной схемы (см. табл. 1 и 2) подтверждают этот результат. Уменьшение емкости сразу после начала процесса можно объяснить формированием слоя оксида титана.

Важно отметить, что для процессов электролитического формирования пористого оксида титана в органо-неорганическом электролите при разных анодных напряжениях характерны намного более высокие сопротивления области пространственного заряда R_2 по сравнению с сопротивлением переноса заряда R_1 на границе раздела электролит/ TiO_x (см. табл. 1 и 2). Этот факт позволяет заключить, что скорость роста нанотрубчатого слоя ограничена переносом ионов титана и кислорода через слой оксида, а не диффузией ионов в электролите.

Заключение

Впервые проведены исследования процесса формирования слоев пористого и нанотрубчатого оксида титана методом импедансной спектроскопии непосредственно в процессе электролитического травления в органо-неорганическом электролите. Экспериментальные зависимости импеданса проанализированы с использованием эквивалентной электрической схемы, представляющей собой последовательно соединенные сопротивление и две цепочки. Определены параметры элементов эквивалентной схемы для разных стадий процесса. Установлено, что за исключением начального периода практически в течение всего процесса травления импеданс электролитической ячейки в основном определяется импедансом контакта электролита и оксида титана на дне пористого и нанотрубчатого слоев.

Библиографический список

1. Mor, G. K. Use of highly-ordered TiO_2 nanotube arrays in dye-sensitized solar cells / G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes // Nano Lett. – 2006. – V. 6, N 2. – P. 215–218.

2. **Chu, S. Z.** Highly porous (TiO₂—SiO₂—TeO₂)/Al₂O₃/TiO₂ composite nanostructures on glass with enhanced photocatalysis fabricated by anodization and sol-gel process / S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, H. Haneda, S. Awatsu // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107, N 27. – P. 6586—6589.
3. **Mor, G. K.** Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays / G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes // Nano Lett. – 2005. – V. 5, N 1. – P. 191—195.
4. **Mura, F.** Stable TiO₂ nanotube arrays with high UV photo-conversion efficiency / F. Mura, A. Masci, M. Pasquali, A. Pozio // Electrochimica Acta. – 2010. – V. 55, N 7. – P. 2246—2251.
5. **Michailowski, A.** Highly regular anatase nanotubule arrays fabricated in porous anodic templates / A. Michailowski, D. Mawlawi, G. S. Cheng, M. Moskovits // Chem. Phys. Lett. – 2001. – V. 349, N 1. – P. 1—5.
6. **Kobayashi, S.** Preparation of helical transition-metal oxide tubes using organogelators as structure-directing agents / S. Kobayashi, N. Hamasaki, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai, K. Hanabusa // J. Amer. Chem. Soc. – 2002. – V. 124, N 23. – P. 6550—6551.
7. **Tian, Z. R.** Large oriented arrays and continuous films of TiO₂-based nanotubes / Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. McKenzie, H. Xu // Ibid. – 2003. – V. 125, N 41. – P. 12384—12385.
8. **Yao, B. D.** Formation mechanism of TiO₂ nanotubes / B. D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. Y. Yang, N. Wang // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 82, N 2. – P. 281—283.
9. **Yoriya, S.** Initial studies on the hydrogen gas sensing properties of highly-ordered high aspect ratio TiO₂ nanotube-arrays 20 μm to 222 μm in length / S. Yoriya, H. E. Prakasham, O. K. Varghese, K. Shankar, M. Paulose, G. K. Mor, T. J. Latempa, C. A. Grimes // Sens. Lett. – 2006. – V. 4, N 3. – P. 334—339.
10. **Lai, Y.** Self-organized TiO₂ nanotubes in mixed organic-inorganic electrolytes and their photoelectrochemical performance / Y. Lai, H. Zhuang, L. Sun, Z. Chen, C. Lin // Electrochimica Acta. – 2009. – V. 54, N 26. – P. 6536—6542.
11. **Peng, X.** TiO₂ nanotube arrays fabricated by anodization in different electrolytes for biosensing / X. Peng, B. G. Betzaida, G. Qing, L. Dawei, C. Guozhong // Electrochem. Comm. – 2007. – V. 9, N 9. – P. 2441—2447.
12. **Grimes, C. A.** Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis. / C. A. Grimes, O. K. Varghese, S. Ranjan. – Springer, 2008. – 546 p.
13. **Grimes, C. A.** TiO₂ Nanotube arrays: synthesis, properties and applications. / C. A. Grimes, G. K. Mor. – Springer, 2009. – 358 p.
14. **Lasia, A.** Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. / A. Lasia // Modern aspects of electrochemistry. – N.-Y.: Kluwer Academic Plenum. Publishers, 1999. – V. 32. – P. 148—248.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (Контракт П921).

УДК 541.64:536.4

НОВЫЕ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ И УГЛЕРОДНЫЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ С ПЕРСПЕКТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОНИКИ

© 2012 г. Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, А. В. Костикова, А. В. Попкова
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Для развития электроники предложены новые материалы на основе углеродного нанокристаллического материала и металлоуглеродных наноконструктов, которые обладают особыми свойствами и перспективны для использования при изготовлении электронных, электрохимических, сенсорных устройств и катализаторов.

Ключевые слова: металлоуглеродные наноконструкты, катализаторы, сенсорные устройства.

Актуальность развития наноматериалов

Мировой рынок продукции нанотехнологий в 2008 г. составил 11,6 млрд. долл. В ближайшие 3—4 года ожидается двукратное увеличение этого рынка. В Российской Федерации Стратегия развития науки и инноваций на период до 2015 г. также направлена на развитие исследований в области нанотехнологий и наноматериалов и внедрение их результатов в промышленное производство [1].

Для развития электроники на основе нанотехнологии находят применение новые материалы, представляющие углеродные на-

нокристаллические материалы и металлоуглеродные наноконструкты. В наномасштабе эти материалы являются дисперсиями неорганических веществ (размер частиц приблизительно от 1 до 100 нм) в углеродной матрице и открывают широкие возможности для контролируемого получения нужных физико-химических свойств для различных применений [2—7].

Влияние квантово-размерного эффекта наноструктуры на свойства вещества, развитие органических полупроводников и открытие новых форм углерода (фуллерен, углеродные нанотрубки, углеродная пена, графен) стимулировали интерес к синтезу новых углеродных нано-